

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210294
(11) (B₁)

(22) Přihlášeno 25 07 80

(21) (PV 5273-80)

(40) Zveřejněno 30 04 81

(45) Vydáno

(51) Int. Cl.³
G 01 N 21/64

{75}

Autor vynálezu

LASOVSKÝ JAN RNDr., PROSTĚJOV
a GRAMBAL FRANTIŠEK ing., OLMOUC

(54) Způsob zvýšení intenzity záření emitovaného iontovými nebo amfolytickými organickými barvivy

Vynález se týká záření emitovaného organickými barvivy.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že se k roztokům iontových nebo amfolytických organických barviv přidá iontový nebo amfolytický tenzid v koncentraci 10^{-3} až 1 mol. l^{-1} . Nejvyššího zvýšení se dosáhne, jestliže tenzid má povahu protiiontu.

Vynálezu je možno použít zejména k analytickým účelům a u barvivových laserů.

Vynález se týká způsobu zvýšení intenzity záření emitovaného iontovými nebo amfolytickými organickými barvivými.

Absorpce viditelného nebo ultrafialového záření vede u organických molekul obvykle k elektronovým přechodům do různých vibračních úrovní elektronově excitovaných singletových stavů. Excitované molekuly během několika pikosekund přijdou na základní vibrační stav prvního elektronově excitovaného singletového stavu $S_1(v=0)$. Přechody z tohoto stavu do základního stavu S_0 se mohou uskutečnit zářivými procesy, tj. spontánní emisí a fluorescencí, a stimulovanou emisí, tj. zářením laserů. Zářivým pochodům konkurují konverse $S_1 \rightarrow S_0$ a $S_1 \rightarrow T_1$ (mezisystémový přechod), které snižují kvantový výtěžek fluorescence. V mnohých případech například při aplikaci barviva v barvivových laserech nebo pro analytické účely je žádoucí, aby kvantový výtěžek fluorescence se blížil 100 %. Do jisté míry je možné jeho hodnotu ovlivnit volbou rozpouštědla. Nejběžnějším a často i nejvhodnějším rozpouštědlem je voda. Vlivem hydrofobních a jiných slabých interakcí dochází však ve vodě často ke tvorbě málo fluoreskujících asociátů a navíc některá barviva jsou ve vodě omezeně rozpustná. Tyto obtíže je možné částečně odstranit přidávkou neiontovaných tenzidů (viz Schäfer F. P.: Lasery na krasiteljach, str. 189. Mir, Moskva 1976). Například přídavek 1,5 % N, N-dimethyldodecylamin-N-oxidu k vodnému roztoku rhodaminu o koncentraci $2 \cdot 10^{-4}$ mol. $\cdot$ l $^{-1}$, způsobí 1,5 násobné zvýšení relativního kvantového výtěžku fluorescence a prodloužení životnosti fluorescence z 3,8 na 5 nsec. (viz. Alfano R. R., Shapiro S. L., YU W.: Optics Commun. 7 (3), 191/1973/).

Výše uvedené nedostatky jsou do značné míry eliminovány způsobem zvýšení intenzity záření emitovaného iontovými nebo amfolytickými organickými barvivými podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se k vodnému roztoku barviva přidá iontový nebo amfolytický tenzid v koncentraci 10^{-3} až 1 mol. $\cdot$ l $^{-1}$. Pro získání nejvyššího účinku se s výhodou k iontovému barvivu přidá tenzid opačného náboje.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že se jím dosáhne vysokého kvantového výtěžku fluorescence.

Při smíchání protiontů dochází v malých koncentracích tenzidů ke tvorbě iontových asociátů, které málo fluoreskují a ve vodě jsou omezeně rozpustné. Ke tvorbě nežádoucích iontových asociátů dochází v přibližně ekvimolárních roztocích barviva a tenzidu a v koncentracích tenzidu nižších než je kritická micelární koncentrace. Závislost intenzity fluorescence na koncentraci tenzidu má charakteristický průběh, který nejprve poklesem indikuje vznik iontových asociátů. Se vzrůstající koncentrací tenzidu intenzita emise roste až do stavu nasycení, který od-

povídá kvantitativnímu převedení barviva do micelární fáze. Tohoto stavu je dosaženo při koncentracích tenzidu $(2 \text{ až } 5) \cdot 10^{-3}$ mol. $\cdot$ l $^{-1}$.

Zvýšení intenzity záření je možné pozorovat u fenoxazonových, trifenylmethanových i azo-barviv. Rovněž výběr iontových tenzidů je širší. Podobný účinek jako cetyltrimethylamoniumbromid a cetylpyridiniumbromid mají N-(α -karethoxypentadecyl)-trimethylamoniumbromid, kvarterizované polyglykolétery alifatických aminů, alkylované imidazolinové deriváty a podobně. Laurylsíran sodný je možné zaměnit alkylsíránem amonným, alkylétersulfátem sodným a jinými aniontovými tenzidy.

Vynález blíže objasňují následující příklady konkrétního provedení.

Příklad 1

Vliv laurylsíranu sodného na fluorescenci kationoidních barviv.

Za stejných podmínek byly změřeny intenzity fluorescence pro vlnové délky maximálních pásů micelárních a vodných roztoků safraninu T, fenosafraninu, tryptaflavinu a akridinové oranže. Při koncentraci barviva $4 \cdot 10^{-5}$ mol. $\cdot$ l $^{-1}$ byl poměr intenzit fluorescence v micelárních (koncentrace tenzidu $9,6 \cdot 10^{-3}$ mol. $\cdot$ l $^{-1}$) a vodných roztocích u fenosafraninu 5,7, u safraninu T 5,3, akridinové oranže 2,3 a tryptaflavinu 1,5. Kationtové tenzidy nemají na intenzitu fluorescence podstatný vliv.

Příklad 2

Vliv cetyltrimethylamoniumbromidu na fluorescenci aniontových barviv.

Byly změřeny intenzity fluorescence pro vlnové délky maximálních pásů u eosinu a 2-naftol-3,6-disulfonanu sodného v micelárním a vodném prostředí. Při koncentraci barviv $4 \cdot 10^{-5}$ mol. $\cdot$ l $^{-1}$ byla v micelárním prostředí (koncentrace tenzidu $8,6 \cdot 10^{-3}$ mol. $\cdot$ l $^{-1}$) intenzita fluorescence u eosinu 2,4 krát větší a u 2-naftol-3,6-disulfonanu sodného 1,22 krát větší. Účinek kationoidních tenzidů roste s koncentrací barviv. Intenzita fluorescence $4 \cdot 10^{-6}$ mol. $\cdot$ l $^{-1}$ roztoků eosinu je v micelární fázi zvýšena 2,1 krát, v případě $2 \cdot 10^{-4}$ mol. $\cdot$ l $^{-1}$ roztoků je zvýšení 2,8 násobné. Aniontové tenzidy nemají na intenzitu fluorescence podstatný vliv.

Příklad 3

Vliv iontových tenzidů na fluorescenci amfolytického barviva (rhodaminu B).

Intenzita fluorescence rhodaminu B je zvyšována přítomností kationtových i aniontových tenzidů. 10^{-2} mol. $\cdot$ l $^{-1}$ roztoky cetyltrimethylamoniumbromidu zvyšují intenzitu fluorescence 2,1 krát, $0,1$ mol. $\cdot$ l $^{-1}$ roztoky

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

laurylsíranu amonného 4,9 krát při koncentraci barviva $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

1. Způsob zvýšení intenzity záření emitovaného iontovými nebo amfolytickými organickými barvivy, vyznačující se tím, že se k vodnému roztoku barviva přidá iontový

nebo amfolytický tenzid v koncentraci 10^{-3} až 1 mol.l^{-1} .

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se k roztoku iontového barviva přidá tenzid opačného náboje.